

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-102587

(43)Date of publication of application : 15.04.1997

(51)Int.Cl.

H01L 27/10  
 G11C 11/22  
 H01G 4/33  
 H01L 27/04  
 H01L 21/822  
 H01L 27/108  
 H01L 21/8242  
 H01L 21/8247  
 H01L 29/788  
 H01L 29/792

(21)Application number : 07-258830

(71)Applicant : OLYMPUS OPTICAL CO LTD  
 SYMMETRICS CORP

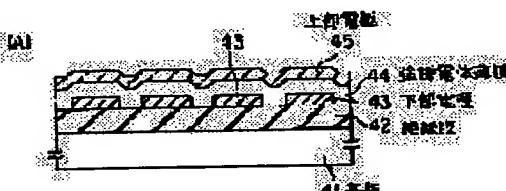
(22)Date of filing : 05.10.1995

(72)Inventor : WATANABE HITOSHI

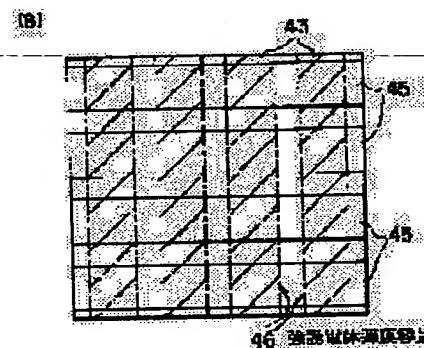
## (54) FERROELECTRIC THIN-FILM ELEMENT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent deterioration of ferroelectric characteristics and cracks and peeling by forming an insulating film on the surface of a substrate and a lower electrode to the upper section of the insulating film and forming a ferroelectric thin-film on the lower electrode and an upper electrode on the ferroelectric thin-film while being crossed with the lower electrode.



**SOLUTION:** An insulating film 42 mainly comprising silicon oxide is formed on a silicon single crystal substrate 41. Lower electrodes 43 are patterned in a specified shape and formed on the insulating film 42. A ferroelectric thin-film 44 is shaped on the lower electrodes 43. The ferroelectric thin-film 44 does not contain lead as a component at that time. A plurality of patterned upper electrodes 45 crossed with the lower electrodes 43 are formed on the ferroelectric thin-film 44, and the upper electrodes 45 are paired with the lower electrodes 43 and hold the ferroelectric thin-film 44 and ferroelectric thin-film capacitors 46 are formed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

特開平9-102587

(43)公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int.CI.	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
HO1L 27/10	451		HO1L 27/10	451
GIIC 11/22			GIIC 11/22	
HO1G 4/33			HO1G 4/06	102
HO1L 27/04			HO1L 27/04	C
21/822			27/10	651

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全14頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平7-258830

(22)出願日 平成7年(1995)10月5日

(71)出願人 000000376  
オリンパス光学工業株式会社  
東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号

(71)出願人 590006468  
シメトリックス・コーポレーション  
SYMETRIX CORPORATION  
アメリカ合衆国、コロラド州 80918  
、コロラド・スプリングス、ナンバー10  
0、マーク・ダブリング・ブルバード  
5055

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

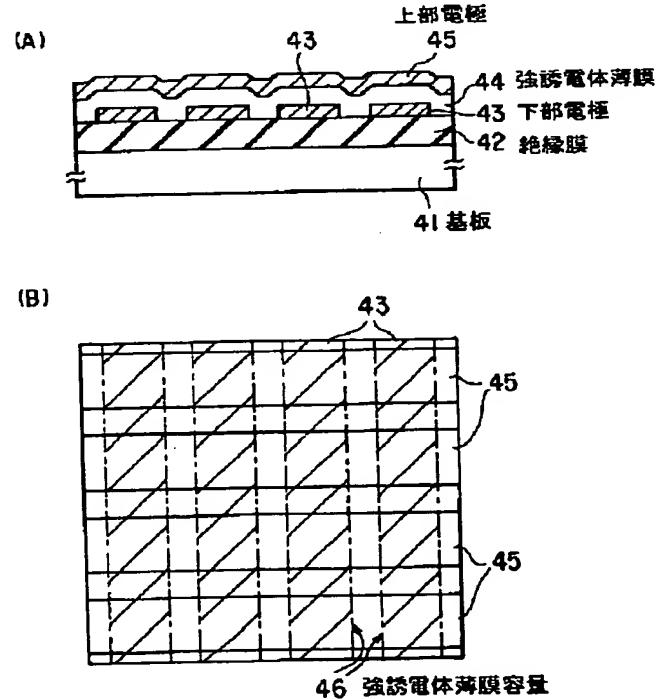
最終頁に統く

(54)【発明の名称】強誘電体薄膜素子

(57)【要約】

【課題】強誘電体を十分に結晶化する高温における熱処理を行なうと、強誘電体薄膜の成分と絶縁膜が反応して変質して強誘電体特性が低下したり、クラックや膜間の剥離が発生する。

【解決手段】基板(41)と、この基板(41)表面に設けられた酸化シリコンを主成分とする絶縁膜(42)と、この絶縁膜(42)上に設けられた複数の帯状の下部電極(43)と、前記絶縁膜(42)及び下部電極(43)上に設けられた鉛を含有しない強誘電体薄膜(44)と、この強誘電体薄膜(44)上に前記下部電極(43)と交差して設けられた複数の帯状の上部電極(45)とを具備することを特徴とする強誘電体薄膜素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、この基板表面に設けられた酸化シリコンを主成分とする絶縁膜と、この絶縁膜上に設けられた複数の帯状の下部電極と、前記絶縁膜及び下部電極上に設けられた鉛を含有しない強誘電体薄膜と、この強誘電体薄膜上に前記下部電極と交差して設けられた複数の帯状の上部電極とを具備することを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【請求項2】 基板と、この基板表面に設けられた酸化シリコンを主成分とする絶縁膜と、この絶縁膜上の設けられた反応防止層と、この反応防止層上に設けられた複数の帯状の下部電極と、前記反応防止層と下部電極との間に設けられた補強層と、前記反応防止層と下部電極上に設けられた鉛を含有する強誘電体薄膜と、この強誘電体薄膜上に前記下部電極と交差して設けられた複数の帯状の上部電極とを具備することを特徴とする強誘電体薄膜素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、強誘電体薄膜素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、強誘電体化合物は、その特異な電気特性を利用して多くの分野に応用されている。例えば、圧電性を利用した圧電フィルタや超音波トランズデューサに、また熱電性を利用して赤外線センサなどに、あるいは電気光学効果を利用して光変調素子や光シャッタ等の多方面に応用されている。更に、これらの材料の薄膜を利用した電子デバイスも提案され、薄膜化の検討が精力的になされている。特に、残留分極の安定性を利用した強誘電体薄膜キャバシタ搭載の不揮発性メモリデバイスは、最近の半導体固体メモリの記憶容量の高密度化、高集積化競争に伴い重要な注目分野となっている。

【0003】 独立した強誘電体薄膜容量を有する強誘電体メモリを例に従来の強誘電体薄膜素子の構造を図1を用いて説明する。図中の1はシリコン単結晶基板であり、この基板1上に半導体素子や配線回路を互いに絶縁保護するための絶縁膜2が形成されている。この絶縁膜



但し、

A : Ca, Sr, Ba, Th, La, Y, Sm, Dy, Ce, Bi, Sbのうちから選ばれる1つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。

【0009】 B : Hf, Sn, Nb, Ta, W, Moのうちから選ばれる1つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。

Me : La, Y, Sm, Dy, Ce, Bi, Sb, Nb, Ta, W, Mo, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Si, Ge, U, Scのうちから選ばれる1つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。

2には、電気絶縁性が高く、前記基板に好適なシリコン化合物、例えば酸化シリコン、空化シリコン、ケイ酸ガラス、リンをドーピングしたリンケイ酸ガラス、更にボロンをドーピングしたりリンホウケイ酸ガラスが一般的に使用されている。これらのシリコン化合物は、スパッタ法、CVD法、ゾルゲル法等の成膜法を用いて用途に応じた形で形成される。

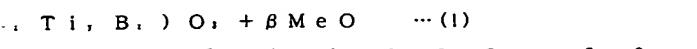
【0004】 前記絶縁膜2上には、白金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム等の貴金属や合金、もしくは電気伝導性を示すそれらの酸化物からなる下部電極3が所定の形状にバーニングされて形成されている。前記下部電極3上には強誘電体薄膜4が形成されている。前記下部電極3は強誘電体薄膜4に電圧を印加するための電極として作用する他、絶縁膜2を貫通して基板1に設けられた半導体素子や他の素子等と電気的に接続するために所定の形状にバーニングされている。前記強誘電体薄膜4上には、下部電極3と同様の導電性材料からなる上部電極5が設けられ、前記下部電極3及び強誘電体薄膜5とともに強誘電体薄膜容量6を形成している。

【0005】 前記強誘電体薄膜容量6を含む基板1表面には、前記絶縁膜2と同様の絶縁材料からなる層間絶縁膜7が設けられている。この層間絶縁膜7には個々の強誘電体薄膜容量6に対応して貫通孔8が設けられ、配線電極9によって他の素子との電気的接続がなされている。

【0006】 また、従来、図2(A), (B)に示すような強誘電体薄膜素子が記憶容量の高密度化、構造の簡素化が可能な構造として提案されている。これは、複数の下部電極3とこれらに交差するように設けられた複数の上部電極5で強誘電体薄膜4を挟んだマトリックス構造を形成した構成となっている。

【0007】 一方、強誘電体薄膜材料もメモリへの応用を競って研究されており、その代表的な材料としては例えばPbTiO<sub>3</sub> (チタン酸鉛) やPZT (チタン酸ジルコニウム酸鉛) 、PLZT (チタン酸ジルコニウム酸ランタン鉛) 、下記一般式(1)で表される一連の鉛を含有するペロブスカイト型複合酸化物強誘電体がある。

## 【0008】



3, y = 0 ~ 0.9, z = 0 ~ 0.3, \beta = 0 ~ 0.05。

これらの強誘電体の薄膜は残留分極量も他の材料に比較して大きく、情報を読み出す際の信号電流に相当する分極反転電流を大きく取れることによって記録情報の読み出しに有利であり、PZT, PLZTにおいてはジルコニウムチタン比を変えることによって目的に応じて強誘電性を制御できるという長所がある。従来から、これら鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物強誘電体の特性は、バルクセラミックスの研究を通して蓄積された膨大

50

な物性データと近来の薄膜形成技術の発展を背景に多くの研究者によって実用化検討が行われている。

【0011】さらに、新たに有望な強誘電体材料として、本発明者等は、下記一般式(2)で表わされるビスマス層状化合物強誘電体を提案した(優先権主張による米国特許出願07/981133、他)。

【0012】

$(Bi:O_x)^{1/2} (A_{1-x}B_xO_{1-x})^{1/2} \dots (2)$

但し、

$A: Bi, Pb, Ba, Sr, Ca, Na, K, Cd$ のうちから選ばれる1つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。

【0013】 $B: Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr$ のうちから選ばれる1つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。

$m: 1 \sim 5$ の自然数。

【0014】前記ビスマス層状化合物強誘電体としては、例えば $SrBi:Ta:O_x, SrBi:Nb:O_x, SrBi,Ti,O_x$ などのA金属がストロンチウムからなる化合物群や、 $(Sr, Pb)Bi:Ta:O_x, (Sr, Pb)Bi:Nb:O_x, (Pb, M_x)Bi:Ti, O_x, (Pb, M_x):Bi:Ti:O_x$ などの鉛を一部置換した化合物群が強誘電体薄膜素子の応用に適した材料として挙げられる。ここで、 $M$ はAの元素群から鉛を除いた元素を示す。

【0015】これらの強誘電体薄膜は、高周波スパッタ法、イオンビームスパッタ法、真空蒸着法、レーザーレフレクション法等の物理成膜法またはソルゲル法、有機金属熱分解法、MOCVD法等の化学的成膜法により形成される。いずれの成膜法においても電極基板上に目的化合物の化学組成に相当する比率で複数の金属酸化物を堆積して結晶成長させ、有効な大きさ以上のグレインが十分な密度で形成されることによって初めて強誘電性が発現するため、成膜中の基板加熱または成膜後の熱処理(焼成、アニールともいう)による結晶化が不可欠である。例えば、前記鉛含有酸化物強誘電体薄膜の結晶化温度は、バルクセラミックスに比較して低いものの、 $550 \sim 800^{\circ}C$ の高温が必要であり、後者のビスマス層状化合物共有電池薄膜を得るにも同様の高温熱処理が必要とする。

【0016】図6は、シリコン基板に酸化シリコンからなる膜厚 $500\text{nm}$ の絶縁膜を設けた基板上に白金の下部電極パターンをイオンミーリングにて形成し、パターン以外の部分は絶縁膜を露出させて表面に $Zr/Ti$ 比( $=40/60$ )のPZT薄膜 $300\text{nm}$ を金属アルコキシド混合物の塗布、熱分解によるソルゲル法で形成、熱処理を施して結晶化させて得られたPZT薄膜の表面状態を光学顕微鏡で観察撮影した写真の模式図である。PZT結晶化のための熱処理は酸素雰囲気中 $700^{\circ}C$ 、30分で行

った。絶縁膜と接するPZT薄膜の平滑性が失われ、微細な斑点状のムラと下部電極-絶縁膜境界を起点としたクラック61が発生している。なお、図中の符号62は、バターン化された下部電極を示す。

【0017】これは酸化シリコンを主成分とする絶縁膜と直接接触して強誘電体薄膜が存在する従来の構造では、熱処理の過程で強誘電体PZTに含まれる鉛原子が、酸化シリコンと反応して鉛ガラスが形成されてしまい、鉛原子は酸化シリコンからなる絶縁膜内部奥深くまで拡散した結果と考えられる。この反応に伴って、強誘電体薄膜中の鉛は欠損して組成バランスが非平衡となつて理想的な結晶成長が阻害され、多くの欠陥、非強誘電体相を残した不完全な特性の膜になってしまい、所定の強誘電性が得られなくなってしまう。また、クラックが発生する理由は、結晶質の強誘電体薄膜と非晶質の酸化シリコン絶縁膜では熱膨脹係数が異なるためであり、また強誘電体薄膜が結晶化する際に膜体積の大きな収縮を伴うためである。強誘電体薄膜に発生するクラックは薄膜の電気絶縁性を低下させ実用に供せないのは明白である。

【0018】以上述べたように、下部電極がバターニングされ酸化シリコンを主要な成分である絶縁膜が部分的に露出した表面を有する基板上に鉛を含む強誘電体薄膜を問題なく形成することは非常に困難であった。特に、図2に示したようなマトリックス構造を有するメモリ素子では、前記絶縁膜と鉛成分の反応とクラックの発生は致命的であり、この構造を実現するには図3に示すような素子の構造及び製造プロセスを変更複雑化することによって対応せざるを得なかった。

【0019】即ち、絶縁膜2と強誘電体薄膜4を熱処理工程では決して接触することのないように、下部電極3をバターニングせずに絶縁膜2の全面を被覆したまま強誘電体薄膜4を形成し、熱処理を経て結晶化が完了した後、上部電極5を成膜し、上部電極5、強誘電体薄膜4、下部電極3とそれぞれバターン形成する。この構造をとることにより、上述の強誘電体薄膜4と絶縁膜2の化学反応及びクラック発生は防止できるが、上部電極5を下部電極3と交差させることができない。従つて、個々の強誘電体薄膜容量6に対応して上部電極5をバターニングし、形成された強誘電体薄膜容量6を層間絶縁膜7で被覆保護した上で、貫通孔8を形成し、配線電極9により接続する構成となる。このように素子構造及び製造プロセスが複雑化して、上述のマトリックス構造の長所が失われ、単純マトリックス構造を実現するための改良手段が強く望まれていた。

【0020】また、酸化シリコンからなる絶縁膜と鉛含有強誘電体の化学反応を阻止するための対策として、例えば、酸化ジルコニア、酸化マグネシウムからなる絶縁膜を設ける(特開平2-189969)、チタン酸ス

トロンチウムからなる絶縁膜を設ける(特開平2-24

8089) が提案されている。いずれも鉛の拡散防止効果の他に配向制御効果も有する材料として挙げられているが、当該絶縁膜を結晶化するためには強誘電体薄膜の結晶化と同程度の熱処理が必要となり実際的ではない。

## 【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、上記従来技術で詳述したように下部電極、強誘電体薄膜、上部電極のみの単純なマトリックス構造が基板上に形成できるように、強誘電体を十分に結晶化する高温における熱処理を行っても、強誘電体薄膜の成分と絶縁膜が反応して変質して強誘電特性が低下したり、クラックや剥離が発生するのを防止できる強誘電体薄膜素子を提供することを目的とする。

## 【0022】

【課題を解決するための手段】本願第1の発明は、基板と、この基板表面に設けられた酸化シリコンを主成分とする絶縁膜と、この絶縁膜上に設けられた複数の帯状の下部電極と、前記絶縁膜及び下部電極上に設けられた鉛を含有しない強誘電体薄膜と、この強誘電体薄膜上に前記下部電極と交差して設けられた複数の帯状の上部電極とを具備することを特徴とする強誘電体薄膜素子である。

## 【0023】【構成】 第1の実施形態及び実施例1が対応する。

【作用】 強誘電体薄膜が鉛を含有しないため、酸化シリコンからなる絶縁膜及び下部電極が混在する表面に直接酸化シリコンを主成分とする絶縁膜に接触した状態で成膜し、次いで500°C~800°Cの高温で熱処理を施しても、絶縁膜中の鉛拡散による組成変動が生じない。また、鉛拡散の副次現象としてのクラックも発生することはない。

## 【0024】【効果】 鉛を一切含有しない強誘電体薄膜として強誘電体薄膜素子に搭載することにより、酸化シリコンからなる絶縁膜及び下部電極が混在する表面に直接強誘電体薄膜を形成でき、従来、素子構造、製造プロセスともに複雑であったマトリックス型強誘電体薄膜素子を単純な構造とプロセスをもって容易に形成することができる。

【0025】本願第2の発明は、基板と、この基板表面に設けられた酸化シリコンを主成分とする絶縁膜と、この絶縁膜上の設けられた反応防止層と、この反応防止層上に設けられた複数の帯状の下部電極と、前記反応防止層と下部電極との間に設けられた補強層と、前記反応防止層と下部電極上に設けられた鉛を含有する強誘電体薄膜と、この強誘電体薄膜上に前記下部電極と交差して設けられた複数の帯状の上部電極とを具備することを特徴とする強誘電体薄膜素子である。

## 【0026】【構成】 第1の実施形態及び実施例3が対応する。

【作用】 下部電極と絶縁膜の間に設けられた反応防止

層は強誘電体薄膜に含有される鉛が酸化シリコンからなる絶縁膜内部に拡散して強誘電体薄膜の表面性が劣化したり、強誘電体薄膜と下部電極又は絶縁膜との界面を起点とするクラックが発生するのを阻止する。

【0027】また、反応防止層と下部電極との間に設けられた補強層は、金属酸化物で構成される反応防止層と下部電極の付着強度を増加させて下部電極が基板から剥離するのを防止する。

【0028】従来の強誘電体薄膜素子においては、下部電極又は上部電極の材料として強誘電体の化学組成を変化させない、熱処理過程で強誘電体組成と化学反応等の相互作用がない、熱的に安定であり酸素100%の酸化性雰囲気でも侵されない、などの理由により白金に代表される貴金属が広く用いられている。例えば、白金を下部電極材料として使用する場合、反応防止層を構成する酸化物薄膜、例えば酸化チタン薄膜、とは必ずしも接着性が良いとは限らない。

【0029】即ち、白金からなる下部電極を成膜する時点では、反応防止層は表面まで完全な酸化物であり、貴金属である白金との化学的な作用はほとんどゼロに近い。一方、強誘電体薄膜と下部電極の界面は熱処理によって個々の酸化物が単純に混合しただけでの未結晶状態の非強誘電相から強誘電相が電極界面に沿って結晶成長するため絶縁膜界面に比較して付着強度も高い。従つて、下部電極-反応防止層の間に酸化物と金属の両者に對して親和性の高い補強層を設けることによって付着強度を向上させ、電極の剥離等の不都合な現象を防止することができる。その結果、強誘電体薄膜の組成が変化するのを抑制して所定の強誘電特性を発現できるような良好な結晶性を有し、電気絶縁性も高い強誘電体薄膜を形成できる。

【0030】【効果】 反応防止層、補強層の存在により、高性能の鉛含有強誘電体薄膜を絶縁膜への鉛原子の拡散、反応を惹起することなく高い性能のまま用い、かつ電極剥離による素子品質の低下の恐れのない良好な強誘電体薄膜素子を提供できる。

## 【0031】

## 【発明の実施の形態】

【第1の実施形態】図4(A)、(B)を参照する。ここで、図4(A)は本発明の実施例1に係る強誘電体薄膜素子の断面図、図4(B)は図4(A)の平面図である。

【0032】図中の41はシリコン単結晶基板であり、この基板41上に半導体素子や配線回路(いずれも図示せず)を互いに絶縁保護するための酸化シリコンを主成分とする絶縁膜42が形成されている。この絶縁膜42には、電気絶縁性が高く、前記基板に好適なシリコン化合物、例えば酸化シリコン、空化シリコン、ケイ酸ガラス(以下、NSGと呼ぶ)、リンをドーピングしたリンケイ酸ガラス(以下、PSGと呼ぶ)、更にボロンをドーピン

7  
グしたりリンホウケイ酸ガラス（以下、B P S G と呼ぶ）が一般的に使用されている。これらのシリコン化合物は、スパッタ法、C V D 法、ゾルゲル法等の成膜法を用いて用途に応じた形で形成される。

【0033】前記絶縁膜42上には、白金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム等の貴金属や合金、もしくは電気伝導性を示すそれらの酸化物からなる下部電極43が所定の形状にバーニングされて形成されている。前記下部電極43上には強誘電体薄膜44が形成されている。前記下部電極43は強誘電体薄膜44に電圧を印加するための電極として作用する他、絶縁膜42を貫通して基板41に設けられた半導体素子や他の素子等と電気的に接続するために所定の形状にバーニングされている。本実施例の形態においては、マトリックス構造を構成すべき複数の互いに平行な帯状の形状に加工されているが、必ずしもこの形状に束縛されるものではなく、任意にバーニングされた下部電極と酸化シリコン絶縁膜が表面に混在する素子の構造の全てに本発明は適用可能である。

【0034】前記強誘電体薄膜44は、下部電極43及びそれ以外の部分において露出した絶縁膜42の表面を被覆して設けられている。下部電極43と外部または基板上に離れて位置する他の素子との電気的接続を目的として設けられる貫通孔や、素子の動作上強誘電体薄膜44を除く必要のある場所以外は全て強誘電体薄膜44が均一に被覆されている。即ち、強誘電体薄膜44は、下部電極43及び後述する複数の帯状の上部電極を互いに絶縁するための絶縁膜としても作用している。

【0035】前記強誘電体薄膜44は、鉛を成分として含有しないことを特徴とする。即ち、下部電極43上に形成される部分を除く強誘電体薄膜44は前記絶縁膜42に直接接触して形成されており、500～800℃の高温で結晶化のための熱処理を施しても、絶縁膜42中の拡散する鉛は存在せず組成変動も生じることはない。

【0036】前記強誘電体薄膜44上には前記下部電極43と交差する複数のバーニングされた上部電極45が設けられ、該上部電極45は下部電極43と対をなして強誘電体薄膜44を挟持し強誘電体薄膜容量46を形成している。

【0037】このように鉛を一切含有しない強誘電体を薄膜として強誘電体薄膜素子に搭載することにより、絶縁膜42及び下部電極43が混在する表面に直接強誘電体薄膜44を形成することが可能となる。従って、従来、素子構造、製造プロセスとともに複雑にならざるを得なかつたマトリックス型の強誘電体薄膜素子を単純な構造とプロセスをもって容易に形成することができる。

【0038】具体的な強誘電体の組成は、以下に示す一般式(3)で表される化合物（ビスマス層状化合物）が本発明の強誘電体薄膜素子に適している。

(B<sub>i</sub>·O<sub>j</sub>)<sup>n</sup> (A<sub>1</sub>·B<sub>2</sub>·O<sub>3</sub>)<sup>m</sup> … (3)

但し、

A : B<sub>i</sub>, B<sub>2</sub>, S<sub>r</sub>, C<sub>a</sub> のうちから選ばれる 1 つも

しくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。

【0039】B : T<sub>i</sub>, N<sub>b</sub>, T<sub>a</sub>, W, M<sub>o</sub>, F<sub>e</sub>, C<sub>o</sub>, C<sub>r</sub> のうちから選ばれる 1 つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。

m : 1～5 の自然数。

【0040】このようなビスマス層状化合物強誘電体は鉛を含有せずとも、P Z T, P L Z T などの鉛含有ペロブスカイト型強誘電体に準ずる優れた強誘電特性を示し、室温においても強誘電体メモリにおいて十分な信号量に匹敵する残留分極量を示す好適な薄膜材料である。

特に最適な化合物としては、例えば S<sub>r</sub> B<sub>i</sub>·T<sub>i</sub>·O<sub>j</sub>, S<sub>r</sub> B<sub>i</sub>·N<sub>b</sub>·O<sub>j</sub>, S<sub>r</sub> B<sub>i</sub>·T<sub>i</sub>·O<sub>j</sub> 又はこれらの混合組成からなる薄膜が挙げられる。各々の残留分極量は  $P_r = 10 \sim 15 \mu C/cm^2$  の範囲を示し、P Z T ( $P_r = 20 \sim 30 \mu C/cm^2$ ) や P L Z T ( $P_r = 10 \sim 20 \mu C/cm^2$ ) などの鉛含有ペロブスカイト強誘電体にも匹敵する残留分極量を有し強誘電体メモリに最適な材料である。

【0041】これら鉛を含有しないビスマス層状化合物強誘電体の一般的な結晶化は 700～800℃の高温を必要とするが、こうした高温下にあっても鉛以外のビスマス層状化合物強誘電体の構成元素は、直接前記絶縁膜と接触していても酸化シリコンと反応して絶縁膜内部に大量に拡散して強誘電体薄膜44の正常な結晶化を阻害するほど化学組成を変動させることなく、安定に薄膜中に留まり、クラックも発生することはない。

【0042】以上説明したように、鉛を一切含有しない強誘電体を薄膜として強誘電体薄膜素子に搭載することにより、絶縁膜42及び下部電極43が混在する表面に、直接強誘電体薄膜を形成でき、従来、素子構造、製造プロセスともに複雑であったマトリックス型強誘電体薄膜素子を単純な構造とプロセスをもって容易に形成することができる。

【0043】【第2の実施形態】図 5 (A), (B) を参照する。ここで、図 5 (A) は本発明の実施例 1 に係る強誘電体薄膜素子の断面図、図 5 (B) は図 5 (A) の平面図である。ここで、図 4 と同部材は同符号を付して説明を省略する。

【0044】図中の符番 51 は、絶縁膜42の表面に全面に形成された反応防止層である。この反応防止層 51 上には、補強層 52 を介して下部電極43が形成されている。ここで、前記下部電極43及び補強層52はエッティング加工によって所定のバーニーに形成されており、基板41表面は下部電極43及び補強層52が除去された部分以外は反応防止層52の表面が露出されている。強誘電体薄膜44は、下部電極43及び露出した反応防止層51の表面を均等に連続して被覆形成されている。

【0045】前記反応防止層51は、強誘電体薄膜44に含有される鉛が熱処理の過程で絶縁膜42内部に拡散して強誘電体薄膜44の表面性が劣化したり、強誘電体薄膜44と

下部電極43又は絶縁膜42との界面を起点とするクラックが発生するのを阻止する。

【0046】次に、前記補強層52について説明する。従来の強誘電体薄膜素子において白金を下部電極材料として使用する場合、反応防止層51を構成する、例えば酸化チタンなどの酸化物薄膜とは必ずしも接着性が良好ない。即ち、白金からなる下部電極43を成膜する反応防止層51の表面は完全な酸化物であり、貴金属である白金との化学的作用はほとんどゼロに近い。一方、強誘電体薄膜44と下部電極43の界面は熱処理によって個々の酸化物が単純に混合しただけの未結晶状態の非強誘電相から

(Pb..., A...) (Zr..., Ti, B...) O: + β MeO ... (4)

但し、

A: Ca, Sr, Ba, Th, La, Y, Sm, Dy, Ce, Bi, Sbのうちから選ばれる1つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。

【0048】B: Hf, Sn, Nb, Ta, W, Moのうちから選ばれる1つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。

Me: La, Y, Sm, Dy, Ce, Bi, Sb, Nb, Ta, W, Mo, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Si, Ge, U, Scのうちから選ばれる1つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。

【0049】a (=α) : 0 ~ 0.2, x = 0 ~ 0.3, y = 0 ~ 0.9, z = 0 ~ 0.3, β = 0 ~ 0.05.

—(B—i—O—) —(A—i—B—O—) —...—(5)—

但し、

A: Pb及びBi, Ba, Sr, Caのうちから選ばれる1つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。

【0050】B: Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Crのうちから選ばれる1つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。

m: 1 ~ 5の自然数。

【0051】このとき、反応防止層51としてチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、タンクスチル、モリブデン、クロム、コバルト、ニッケルのうち少なくとも1種類以上の酸化物からなる薄膜を絶縁膜42及び下部電極43の間に設けることにより、絶縁膜42を構成する酸化シリコンと強誘電体薄膜44の含有する鉛、または酸化鉛が反応して鉛ガラス類似の相を形成し、鉛が絶縁膜42内部に拡散浸透して強誘電体薄膜44の化学組成が変化するのを防止することができる。上記金属の酸化物は基本的に電気絶縁性をもって下部電極43と基板41上に設けられた他の電気素子や各々の強誘電体薄膜容積間を絶縁することができる。反応防止層51を構成する金属酸化物と強誘電体薄膜44の組成の組み合わせとしては共有元素を有することが好ましい。

【0052】強誘電体薄膜44の組成から鉛を除いた組成

強誘電相が電極界面に沿って結晶成長するため絶縁膜界面に比較して付着強度も高く、その結果、下部電極43の上下界面における付着強度の不均衡が生じて下部電極43と反応防止層51の間の剥離を引き起こす原因となる。従って、下部電極43-反応防止層51の間に酸化物と金属の両者に対して親和性の高い補強層52を設けることによって付着強度が向上し、電極剥離等の不都合な現象を防止することができる。

【0047】前記強誘電体薄膜44は鉛を必須の成分として含有する強誘電体材料であり、下記一般式(4)、又は一般式(5)で表される化合物からなる。

Ti, B...) O: + β MeO ... (4)

もしくは類似の組成で反応防止層51を構成すると、未結晶状態の強誘電体薄膜44の中で最も蒸発しやすく不安定な鉛酸化物が熱処理の途中で脱離するのを吸収するバリア層として作用する。鉛又は酸化鉛は反応防止層51にトラップされることによって、絶縁膜42とガラス質の反応物を形成したり、絶縁膜42内部へ拡散浸透したりしないため、上記式(4)又は式(5)で表せるような鉛を必須元素として含有する強誘電体薄膜44も組成変化を抑制されて、所定の強誘電特性を発現できる良好な結晶性とクラックを全く伴わず電気絶縁性も高い強誘電体薄膜が得られる。

【0053】例えば、上記鉛を含有する多くの強誘電体の中でも特に残留分極量、特性の安定性、バルクセラミック研究での豊富な物性等を背景として最も実用化に近い薄膜材料として好ましいと期待されている(Pb..., A...) (Zr..., Ti...) O: で表されy = 0.3 ~ 0.9であるPZTまたはPZTを主成分とするPLZTなどの薄膜には、酸化チタンまたは酸化ジルコニウムが反応防止層51として適している。また、同様に一連の鉛含有ビスマス層状化合物の中でも高い特性を示す(Pb, Sr)Bi: Ta, O, または(Pb, Sr)Bi: Nb, O, からなる薄膜には酸化タンタル又は酸化ニオブの薄膜が反応防止層51として適している。

【0054】PZT系強誘電体薄膜を有する素子構造に本発明を適用する場合についてさらに詳しく説明する。元素共有する酸化チタンもしくは酸化ジルコニウム・酸化チタン混合物からなる反応防止層51は熱処理中に未結晶化PZT薄膜から離脱する酸化鉛を取り込んでPZT類似の組成が形成され、さらに反応防止層51を越えて酸化シリコンからなる絶縁膜42界面まで鉛が到達することはなく、従来例に示したような鉛含有ガラス質の形成や薄膜表面の粗面化、クラックの発生を抑制することを可能とする。

【0055】このとき、鉛の反応防止層51への拡散と共に、反応防止層51からも酸化チタン、酸化ジルコニウムの一部が強誘電体薄膜44へ拡散し、PZTの組成及び特性が最終的なZr/Ti比に対応した値に変化する。PZTの残留分極特性は組成中のチタンの相対濃度に比例

して増加する傾向を有するため、高い残留分極量を維持しながら本発明の強誘電体薄膜素子を形成するには、反応防止層51におけるチタン含有率が該PZT強誘電体の化学組成以上であるかまたは100%の酸化チタンであることが好ましい。

【0056】一方、補強層52は、反応防止層51と同一又は化学的、物理的性質が類似する金属元素で構成することが好ましい。金属酸化物で形成される反応防止層51と同一又は同種の金属からなる補強層52を組み合わせることにより、両者間の界面では金属原子及び酸素の相互拡散による共有化が起こり付着強度が増加する。更に、補強層52と下部電極43の界面では、異なる金属層間の合金化反応が利用できる。合金化により界面を融合させて反応防止層51と下部電極43の付着強度が向上し剥離を阻止することが可能となる。補強層52を形成する金属薄膜を反応防止層51上に成膜し、さらに下部電極43を成膜した後に、所定の熱処理を施すことにより、効率的に反応防止層51-補強層52間の界面酸化反応と補強層52-下部電極43間の合金化反応を同時促進させることによって付着強度を向上させることができる。

【0057】反応防止層51がチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、タンクスチル、モリブデン、クロム、コバルト、ニッケルのうち少なくとも1種類以上の酸化物からなる薄膜である場合、補強層52もチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、タンクスチル、モリブデン、クロム、コバルト、ニッケルのうちから選ばれる同一又は化学的、物理的に類似する元素であることが好ましい。基板の熱処理は補強層の両方の界面における応力集中を低減するために強誘電体薄膜の結晶化温度と同程度の高温条件下で行うことができる。

【0058】具体的には、(Pb<sub>1-x</sub> A<sub>x</sub>)<sub>z</sub> Ti<sub>y</sub> B<sub>1-y</sub> O<sub>3</sub>で表されるy=0.3~0.9であるPZT強誘電体薄膜をシリコン基板に形成する場合、反応防止層として酸化チタンもしくはチタン含有率が該PZT強誘電体の化学組成以上の酸化ジルコニウム・酸化チタン混合物の薄膜を形成し、さらに反応防止層51と金属元素及び/又は構成元素比が同一である金属からなる補強層52、即ち金属チタン又は組成比を制御したジルコニウム・チタン合金を積層することにより、下部電極43の付着強度を向上させ高特性、高信頼性の強誘電体メモリを実現できる。

【0059】また、導電性酸化物薄膜を補強層52として利用することも可能である。酸化インジウム、酸化スズ、酸化ルテニウム、酸化イリジウム、酸化レニウムのうち少なくとも1種類もしくは複数の組み合わせからなる導電性酸化物の薄膜を反応防止層51及び下部電極43の間に設けることにより、金属からなる補強層と同等の効果が得られる。

【0060】即ち、自由電子または空孔の移動により効率的に電気伝導を行う上記酸化物は一般的な絶縁性もし

くは低電気伝導性の酸化物に比べて、同じ電気伝導体である金属との界面整合性が良好で高い付着強度を得ることができる。一方、反応防止層51を形成する酸化物薄膜との界面においては、共通に酸素原子を有する酸化物としては類似した表面自由エネルギーを有するために親和性が高く付着強度も必然的に向上する。

【0061】例えば、(Pb<sub>1-x</sub> A<sub>x</sub>)<sub>z</sub> Ti<sub>y</sub> B<sub>1-y</sub> O<sub>3</sub> (y=0.3~0.9)で表されるPZT (チタン酸ジルコニウム酸化鉛) 強誘電体薄膜と酸化チタンもしくはチタン含有率が該PZT強誘電体の化学組成以上の酸化ジルコニウム・酸化チタン混合物からなる反応防止層51を組み合わせて用いる場合、酸化インジウム・酸化スズ固溶体または酸化イリジウムからなる導電性酸化物の薄膜が補強層52に適している。これらの化合物は前述の導電性酸化物の中でも成膜性が良好で均一かつ平滑な薄膜を容易に形成でき、さらに酸化物としても安定性に優れ、下部電極43の良好な下地層として下部電極の付着強度を向上させることができる。

【0062】以上のように、反応防止層51、補強層52の存在により、高性能の鉛含有強誘電体薄膜を絶縁膜42への鉛原子の拡散、反応を惹起することなく高い性能のまま用い、かつ電極剥離による素子品質の低下の恐れのない良好な強誘電体薄膜素子を提供できる。

【0063】以上、本発明実施の形態を詳細に説明したが、本発明の有効性は説明した例のみに限定されるものではない。即ち、半導体基板としてはシリコン単結晶基板を挙げて説明したが、これは他の半導体基板、例えばガリウム-砒素基板などにも適用可能である。

【0064】下部電極43及び上部電極45の構造は貴金属、例えば白金、ロジウム、イリジウム、ルテニウムなどの貴金属や合金、もしくは電気伝導性を示すそれらの酸化物薄膜からなる単一層であっても良いし、機械的強度、熱膨脹率の調整、電気低効率の向上などを目的に列記した材料の多層構造体であっても良い。

【0065】反応防止層51の成膜にはスパッタ法により金属薄膜を成膜し、これを熱処理して酸化膜に変性したが、当然のことく酸化物ターゲットを用いて酸素を供給しながら成膜する反応性スパッタ法により成膜しても良いし、さらには金属アルコキシドを塗布して熱処理を経て酸化物薄膜にするソルゲル法や、金属塩を熱分解することによって酸化物薄膜を得るMOD法、有機金属化合物を基板上に堆積して酸化物薄膜を形成するMOCVD法などの多様な成膜方法を適用できるのはいうまでもない。

【0066】導電酸化物系の補強層52の成膜方法についても同様の成膜方法が適用可能である。反応防止層51、補強層52共にその機能を十分に発揮させるために単一組成に限ることなく、膜厚方向に組成勾配を持たせて成膜したり、組成の異なる薄膜を多層化したヘテロ構造とすることも可能である。

【0067】

## 【実施例】

(比較例) (100)シリコン単結晶基板表面を酸化して酸化シリコン ( $\text{SiO}_2$ ) からなる膜厚 500 nm の熱酸化膜からなる絶縁膜を形成し、これに RFスパッタにより白金からなる膜厚 200 nm の下部電極を形成した。この下部電極をイオンミリングによりエッチングを施してマトリックス構造に対応する平行ストライプ状の電極パターンを形成して強誘電体薄膜の形成に先立って前処理として 700°C、30 分間、酸素気流中で加熱処理を施し、成膜基板とした。強誘電体薄膜の形成にはソルゲル法を用いた。酢酸鉛、チタンイソプロポキシド、ジルコニウムイソプロポキシドを所定の組成比で 2-メトキシアルコールに溶解した溶液を基板上にスピンドルコートして、乾燥、仮焼を繰り返し膜厚 300 nm の  $\text{Pb}(\text{Zr}_{x}, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  薄膜を形成した。結晶化のための熱処理は 700°C、30 分間、酸素気流中で行い、薄膜の表面状態を光学顕微鏡で観察した。

【0068】図 6 は、光学顕微鏡で撮影した PZT 薄膜の表面写真の模式図である。図 6 に明らかなように白金からなるパターン化された下部電極 62 と絶縁膜の境界部分を起点としてクラック 61 が発生していることが観察された。また、PZT 強誘電体薄膜が露出した絶縁膜の表面に接触して形成された部分では、平滑で透明であるはずの強誘電体薄膜が泡だったように粗面化して薄膜の平滑性が失われていることがわかった。

【0069】(実施例 1) 比較例と同様の膜厚 500 nm の熱酸化膜からなる絶縁膜を形成した (100) シリコン単結晶基板を用意し、同一の成膜条件、熱処理条件で白金下部電極 (膜厚 200 nm) を形成し、電極パターンを形成して成膜基板とした。ストロンチウム、ビスマスの 2-エチルヘキサン塩及びタンタルイソプロポキシドをキシレン溶媒に所定の組成比で溶解した塗布溶液を基板表面にスピンドルコートにより塗布して、乾燥、仮焼を繰り返して膜厚 270 nm の  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  薄膜を形成し、熱拡散炉によって 800°C、60 分の熱処理を酸素雰囲気中で行って結晶化膜を得、この薄膜の表面状態を光学顕微鏡で観察した。

【0070】図 7 は、光学顕微鏡で撮影した実施例 1 の表面写真の模式図である。同図より、比較例で観察された酸化シリコンからなる絶縁膜での異常は全く観察されず、膜は良好な透明性と平滑性を維持していることが確認された。また、クラックの発生は全く観察されなかつた。

【0071】(実施例 2) 比較例と同様の膜厚 500 nm の熱酸化膜からなる絶縁膜を形成した (100) シリコン単結晶基板を用意し、これに RFスパッタ法により金属チタン薄膜を膜厚 100 nm で形成した。この基板を熱拡散炉によって 700°C、30 分の熱処理を酸素雰囲気中で行って酸化処理を施すことにより、酸化チタン

薄膜からなる反応防止層を形成した。得られた酸化チタン薄膜は金属チタンの金属光沢を全く残さない透明膜に変化して酸化反応が完了していることを確認した。次いで、比較例、実施例 1 と同一の RFスパッタ成膜装置を用い、同一真空中で連続して膜厚 50 nm の金属チタンからなる補強層、次いで膜厚 200 nm の白金からなる下部電極を形成した。

【0072】成膜槽から取り出した電極基板は 700°C、30 分、空素気流中で加熱処理を施してチタンからなる補強層の白金電極界面での合金化と酸化チタン反応防止層界面での酸化反応を同時に進行させた。この後、イオンミリングにより白金からなる下部電極 / チタンからなる補強層をエッチングして電極パターンを形成して、それ以外の部分は酸化チタン反応防止層を露出させて成膜基板とした。比較例と同じソルゲル PZT 溶液を基板表面にスピンドルコートにより塗布して、同じ成膜プロセスで膜厚 300 nm の PZT 薄膜を形成し、酸素中 700°C、30 分の熱処理によって結晶化させた。この PZT 薄膜の表面状態を光学顕微鏡で観察した。

【0073】図 8 は、光学顕微鏡で撮影した PZT 薄膜の表面写真の模式図である。同図より、比較例で観察されたような酸化シリコンからなる絶縁膜での異常は全く観察されず、膜は良好な透明性と平滑性を維持していることが確認された。また、クラックの発生も全く観察されなかつた。

【0074】(実施例 3) 比較例と同様の膜厚 500 nm の熱酸化膜からなる絶縁膜を形成した (100) シリコン単結晶基板を用意し、これに RFスパッタ法により金属チタン薄膜を膜厚 100 nm で形成した。この基板を熱拡散炉によって 700°C、30 分の熱処理を酸素雰囲気中で行って酸化処理を施すことにより酸化チタン薄膜からなる反応防止層を形成した。得られた酸化チタン薄膜は金属チタンの金属光沢を全く残さない透明膜に変化して酸化反応が完了していることを確認した。次いで、比較例、実施例 1 と同一の RFスパッタ成膜装置を用い、アルゴン / 酸素混合ガスを供給しながら酸化スズ 5 重量 % 添加した酸化インジウムセラミックターゲットを用いて ITO からなる補強層を膜厚 50 nm にて形成し、続けて膜厚 200 nm の白金からなる下部電極を形成した。成膜層から取り出した電極基板は 700°C、30 分間、酸素気流中でアニールを施した。この後、イオンミリングにより白金からなる下部電極 / ITO からなる補強層をエッチングして電極パターンを形成して、それ以外の部分は酸化チタン反応防止層を露出させ成膜基板とした。比較例と同じソルゲル PZT 溶液を基板表面にスピンドルコートにより塗布して、同じ成膜プロセスで膜厚 300 nm の PZT 薄膜を形成し、酸素中 700°C、30 分の熱処理によって結晶化させた。この PZT 薄膜の表面状態を光学顕微鏡で観察した。

【0075】図 9 は、光学顕微鏡で撮影した PZT 薄膜

の表面写真的模式図である。同図より、比較例で観察されたような酸化シリコンからなる絶縁膜上での異常は全く観察されず、膜は良好な透明性と平滑性を維持していくことが確認された。また、クラックの発生も全く観察されなかった。

【0076】以上の実施例のうち実施例2、3について、P Z T 強誘電体薄膜上に白金からなる下部電極と同様の成膜条件で膜厚200nmの白金からなる上部電極を成膜して、イオンミルでエッティングしてバーニングを施して、強誘電体薄膜容量を形成し、上下電極間に所定の電圧パルスを印加してソーヤタワー回路を用いてヒステリシスカーブを観察した。観察されたヒステリシスカーブを図10に示す。

【0077】測定電圧±6ボルトで実施例2の残留分極量P rは23.3μC/cm<sup>2</sup>であり、実施例3のP rは24.0μC/cm<sup>2</sup>であり、比較標準として図中に示した基板全面に設けた白金電極上へ成膜した同組成P Z T 薄膜のP r=24.3μC/cm<sup>2</sup>と比べてほとんど差がない良好な強誘電特性を有しており、本発明が有効であることを確認した。

【0078】以上、本発明の実施例について詳述してきたが、本発明は以下の発明も含む。

1. 基板と、この基板表面に設けられた酸化シリコンを主成分とする絶縁膜と、この絶縁膜上に設けられた複数の帯状の下部電極と、前記絶縁膜及び下部電極上に設けられた鉛を含有しない強誘電体薄膜と、この強誘電体薄膜上に前記下部電極と交差して設けられた複数の帯状の上部電極とを具備することを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【0079】【構成】 第1の実施形態、実施例1が対応する。

【作用】 強誘電体薄膜44が鉛を含有しないため、酸化シリコンからなる絶縁膜42及び下部電極43が混在する表面に直接酸化シリコンを主成分とする絶縁膜42に接触した状態で成膜し、次いで500~800℃の高温で熱処理を施しても、絶縁膜42中の鉛拡散による組成変動が生じない。また、鉛拡散の副次現象としてのクラックも発生することはない。

【0080】【効果】 鉛を一切含有しない強誘電体を薄膜として強誘電体薄膜素子に搭載することにより、酸化シリコンからなる絶縁膜42及び下部電極43が混在する表面に、直接強誘電体薄膜素子を形成でき、従来、素子構造、製造プロセスともに複雑であったマトリックス型強誘電体薄膜素子を単純な構造とプロセスをもって容易に形成することができる。

【0081】2. 前記1. 記載の強誘電体薄膜素子において、絶縁膜が酸化シリコン、ケイ酸ガラス、P S G 又はB P S G のいずれかであり、前記強誘電体薄膜が下記一般式(6)で表される化合物からなることを特徴とする強誘電体薄膜素子。

## 【0082】

(B i : O<sub>2</sub>)<sup>m</sup> (A<sub>1</sub> : B<sub>1</sub> O<sub>1.5</sub>)<sup>n</sup> ... (6)  
A : B i, B a, S r, C a の内から選ばれる1つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。

【0083】B : T i, N b, T a, W, M o, F e, C o, C r の内から選ばれる1つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。

m : 1~5の自然数。

【0084】【構成】 第1の実施形態、実施例1が対応する。上記一般式(6)で表される鉛を含まないビスマス層状化合物強誘電体の薄膜を下部電極43及び酸化シリコンからなる絶縁膜42が表面に混在する基板41上に形成する。

【0085】【作用】 ビスマス層状化合物強誘電体は鉛を含有しなくてもP Z T, P L Z Tなどの鉛含有ペロブスカイト型強誘電体に準ずる優れた強誘電特性を示し、室温においても強誘電体メモリにおいて十分な信号量に匹敵する残留分極量を示す好適な薄膜材料である。このようなビスマス層状化合物強誘電体薄膜の一般的な結晶化温度は700~850℃の高温であるが、こうした高温下であっても鉛以外のビスマス層状化合物強誘電体の構成元素は、直接酸化シリコンからなる絶縁膜42と接触していても酸化シリコンと反応して絶縁膜内部に大量に拡散して強誘電体薄膜44の正常な結晶化を阻害するほど化学組成を大きく変動させることはなく、クラックの発生も皆無である。

【0086】【効果】 鉛を一切含有しない強誘電体を薄膜として強誘電体薄膜素子に搭載することにより、酸化シリコンからなる絶縁膜42及び下部電極43が混在する表面に、直接強誘電体薄膜素子を形成でき、従来、素子構造、製造プロセスともに複雑であったマトリックス型強誘電体薄膜素子を単純な構造とプロセスをもって容易に形成することができる。

【0087】3. 前記2. 記載の強誘電体薄膜素子において、前記強誘電体薄膜がS r B i, T a : O, , S r B i : N b : O, , S r B i, T i, O, またはこれらの混合組成であるビスマス層状化合物強誘電体からなる薄膜であることを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【0088】【構成】 第1の実施形態、実施例1が対応する。

【作用】 前述した3種のビスマス層状化合物はいずれも優れた強誘電特性を示し、P r=10~15μC/cm<sup>2</sup>とP Z T (P r=20~30μC/cm<sup>2</sup>)やP L Z T (P r=10~20μC/cm<sup>2</sup>)などの鉛含有ペロブスカイト強誘電体にも匹敵する残留分極量を有し強誘電体メモリに最適な材料である。さらにこれらの化合物はその組成中に鉛を一切含有しないため前記1. 及び前記2. に述べたと同等に作用する。

【0089】【効果】 前記1. に述べたと同等の効果50 を有する。

4. 基板と、この基板表面に設けられた酸化シリコンを主成分とする絶縁膜と、この絶縁膜上の設けられた反応防止層と、この反応防止層上に設けられた複数の帯状の下部電極と、前記反応防止層と下部電極との間に設けられた補強層と、前記反応防止層と下部電極上に設けられた鉛を含有する強誘電体薄膜と、この強誘電体薄膜上に前記下部電極と交差して設けられた複数の帯状の上部電極とを具備することを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【0090】[構成] 第2の実施形態、実施例2が対応する。

【作用】下部電極43と絶縁膜42の間に設けられた反応防止層51は強誘電体薄膜44に含有される鉛が酸化シリコンからなる絶縁膜42内部に拡散して強誘電体薄膜44の表面性が劣化したり強誘電体薄膜44と下部電極43、又は絶縁膜42との界面を起点とするクラックの発生を阻止する。また、反応防止層51と下部電極43との間に設けられた補強層52は、金属酸化物で構成される反応防止層51と下部電極43の付着強度を増加させて下部電極43が基板41から剥離するのを防止する。

【0091】従来の強誘電体薄膜素子においては、下部電極又は上部電極の材料として強誘電体の化学組成を変化させない、熱処理過程で強誘電体組成と化学反応等の相互作用がない、熱的に安定であり酸素100%の酸化性雰囲気でも侵されない、などの理由により白金に代表される貴金属が広く用いられている。例えば、白金を下部電極材料として使用する場合、反応防止層を構成する酸化物薄膜、例えば酸化チタン薄膜、とは必ずしも接着性が良いとは限らない。

【0092】即ち、白金からなる下部電極43を成膜する時点では、反応防止層51は表面まで完全な酸化物であり、貴金属である白金との化学的な作用はほとんどゼロに近い。一方、強誘電体薄膜44と白金からなる下部電極43の界面は、熱処理によって個々の酸化物が単純に混合しただけでの未結晶状態の非強誘電相から強誘電相が電極界面に沿って結晶成長するため、絶縁膜界面に比較して付着強度も高い。従って、下部電極43-反応防止層51の間に酸化物と金属の両者に対して親和性の高い補強層52を設けることによって付着強度を向上させ、電極剥離等の不都合な現象を防止することができる。その結果、強誘電体薄膜44の組成が変化するのを抑制して所定の強誘電特性を発現できるような良好な結晶性を有し、電気絶縁性も高い強誘電体薄膜44を形成できる。

【0093】[効果] 反応防止層51、補強層52の存在により、高性能の鉛含有強誘電対応膜を絶縁膜42への鉛原子の拡散、反応を惹起することなく高い性能のまま用い、かつ電極剥離による素子品質の低下の恐れのない良好な強誘電体薄膜素子を提供できる。

【0094】5. 前記4. 記載の強誘電体薄膜素子において、前記絶縁膜が酸化シリコン、ケイ酸ガラス、PSG又はBPSGのいずれかであり、前記反応防止層がチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、タングステン、モリブデン、クロム、コバルト、ニッケルのうち少なくとも1種類以上の酸化物からなる薄膜であり、前記補強層がチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、タングステン、モリブデン、クロム、コバルト、ニッケルのうち少なくとも1種類以上の金属薄膜であり、前記強誘電体薄膜が上記一般式(4)又は(5)で表される化合物からなることを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【0095】[構成] 第2の実施形態、実施例2が対応する。

【作用】反応防止層51と補強層52の成分を同一または化学的、物理的に類似する元素で構成することにより、反応防止層51と補強層52の界面では金属原子及び酸素の相互拡散による共有化により両層の付着強度を向上させる一方、補強層52と下部電極43の界面では合金化反応を利用することにより、熱的物性も構成元素も異なる反応防止層51と下部電極43の付着強度を高めて剥離を阻止する。

【0096】[効果] 金属からなる補強層52介在させることにより反応防止層51と下部電極43の付着強度を向上させて、前述同様の効果を得ることができる。

6. 前記5. 記載の強誘電体薄膜素子において、強誘電体薄膜が $(Pb_{1-x}A_x)(Zr_yTi_{1-y})O$ で表され $y=0.3 \sim 0.9$  (他のパラメータは前記5. 記載に準じる) であるチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)を主要な成分とする強誘電体薄膜であり、反応防止層が酸化チタンもしくはチタン含有率が前記PZT強誘電体の酸化ジルコニウム・酸化チタン混合物からなる薄膜であることを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【0097】[構成] 第2の実施形態、実施例2が対応する。

【作用】前記5. で作用説明したように、上記一般式で表されるPZTの強誘電体薄膜44と酸化チタンもしくはチタン含有率が該PZT強誘電体の化学組成以上の酸化ジルコニウム・酸化チタン混合物からなる反応防止層51の組み合わせにより高特性の強誘電体メモリを実現できる。さらに、当該反応防止層51と金属元素及び/又は構成元素が同じである補強層52を介在させることにより、下部電極43の付着強度を向上させることができる。

【0098】[効果] 前記5. 記載の効果に準ずる。

7. 前記4. 記載の強誘電体薄膜素子において、前記絶縁膜が酸化シリコン、ケイ酸ガラス、PSG又はBPSGのいずれかであり、前記反応防止層がチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、タングステン、モリブデン、クロム、コバルト、ニッケルのうち少なくとも1種類以上の酸化物からなる薄膜であり、前記補強層が酸化インジウム、酸化スズ、酸化ルテニウム、酸化イリジウム、酸化レニウムのうち少なくとも1種類もしくは複数のうち少なくとも1種類以上の組み合わせからなる導電性酸化物の薄膜であり、前記強誘電体薄膜が一般式

(4) 又は (5) で表される化合物からなることを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【0099】 [構成] 第2の実施形態、実施例2が対応する。

【作用】 前記酸化インジウム、酸化スズ、酸化ルテニウム、酸化イリジウム、酸化レニウムのうち少なくとも1種類もしくは複数のうち少なくとも1種類以上の組み合わせからなる導電性酸化物の薄膜を反応防止層51及び下部電極43の間に設けることにより、前記6. 記載と同様に補強層として作用させることができ。自由電子または空孔の移動により電気伝導可能な以上の酸化物は、一般的な絶縁性もしくは低電気伝導性の酸化物に比べて、電気伝導性の金属との界面において酸素原子共有により類似の表面自由エネルギーを有するために親和性が高く付着強度も必然的に向上する。

【0100】 [効果] 前記4. 記載の効果に準じて高性能の強誘電体薄膜素子を提供することができる。

8. 前記7. 記載の強誘電体薄膜素子において、強誘電体薄膜が (Pb<sub>1-y</sub>A<sub>y</sub>)<sub>(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> で表され  $y = 0.3 \sim 0.9$  (他のパラメータは前記5. に準じる) であるチタン酸鉛を主要な成分とする強誘電体薄膜であり、前記反応防止層が酸化チタンもしくはチタン含有率が前記PZT強誘電体の化学組成以上の酸化ジルコニウム・酸化チタン混合物からなる薄膜であり、前記補強層が酸化インジウム・酸化スズ固溶体、酸化イリジウムでなる導電性酸化物の薄膜であることを特徴とする強誘電体薄膜素子。</sub>

【0101】 [構成] 第2の実施形態、実施例3が対応する。

【作用】 前記6. で作用説明したように、上記一般式で表されるPZTの強誘電体薄膜44と酸化チタン含有率が該PZT強誘電体の化学組成以上の酸化ジルコニウム・酸化チタン混合物からなる反応防止層51の組み合わせにより高特性の強誘電体メモリを実現できる。一方、酸化インジウム・酸化スズ固溶体または酸化イリジウムからなる導電性酸化物の薄膜は、前記7. 記載の導電性酸化物の中でも成膜性が良好で均一かつ平滑な薄膜を容易に形成でき、さらに酸化物としても安定性に優れる。これらの補強層52を設けることにより、下部電極43の良好な下地層として、さらに下部電極43の付着強度を向上させることができる。

【効果】 前記4. 記載の効果に準じて高性能の強誘電体薄膜素子を提供することができる。

【0102】

【発明の効果】 以上詳述した如く本発明によれば、下部電極、強誘電体薄膜、上部電極のみの単純なマトリックス構造が基板上に形成できるように、強誘電体を十分に結晶化する高温における熱処理を行っても、強誘電体薄膜の成分と絶縁膜が反応して変質して強誘電体特性が低下したり、クラックや膜間の剥離が発生するのを防止できる強誘電体薄膜素子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 従来の独立容量型の強誘電体薄膜素子の断面図。

【図2】 従来のマトリックス構造の強誘電体薄膜素子の説明図で、図2(A)は断面図、図2(B)は図2(A)の平面図。

【図3】 従来の他のマトリックス構造の強誘電体薄膜素子の説明図で、図3(A)は断面図、図3(B)は図3(A)の平面図。

【図4】 本発明の第1の実施形態に係る強誘電体薄膜素子の説明図で、図4(A)は断面図、図4(B)は図4(A)の平面図。

【図5】 本発明の第2の実施形態に係る強誘電体薄膜素子の説明図で、図5(A)は断面図、図5(B)は図5(A)の平面図。

【図6】 従来の白金からなる下部電極と酸化シリコン絶縁膜の混在する表面に形成したPZT強誘電体薄膜(比較例)の顕微鏡写真の模式図。

【図7】 本発明の実施例1に係る強誘電体薄膜素子の一構成であるSrBi:Ta:O, PZT強誘電体薄膜の顕微鏡写真の模式図。

【図8】 本発明の実施例2に係る強誘電体薄膜素子の一構成であるPZT強誘電体薄膜の顕微鏡写真の模式図。

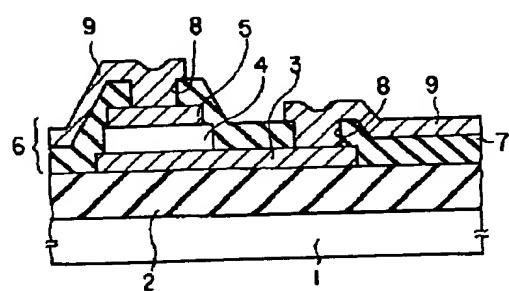
【図9】 本発明の実施例3に係る強誘電体薄膜素子の一構成であるPZT強誘電体薄膜の顕微鏡写真の模式図。

【図10】 本発明の実施例2及び実施例3に係るPZT強誘電体薄膜容量のヒステリシスカーブを示す特性図。

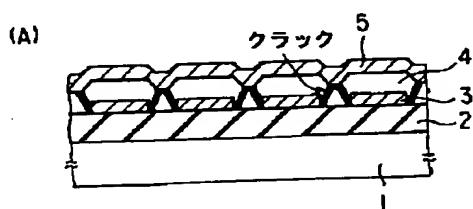
【符号の説明】

41…シリコン単結晶基板、 42…絶縁膜、 43…下部電極、 44…強誘電体薄膜、 45…上部電極、 51…反応防止層、 52…補強層。

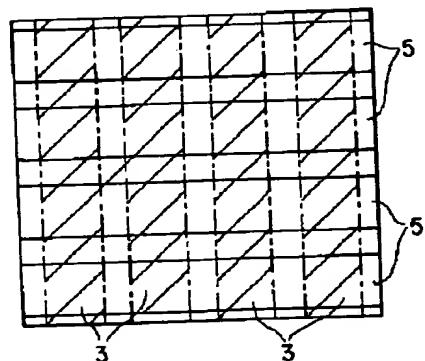
【図 1】



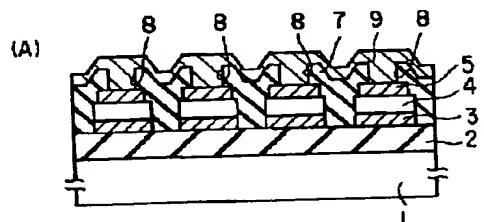
【図 2】



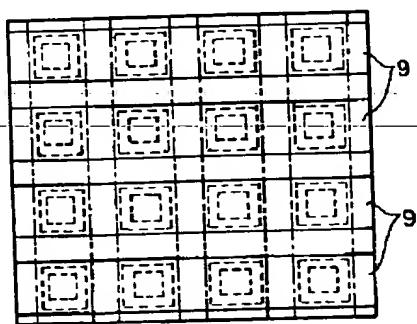
(B)



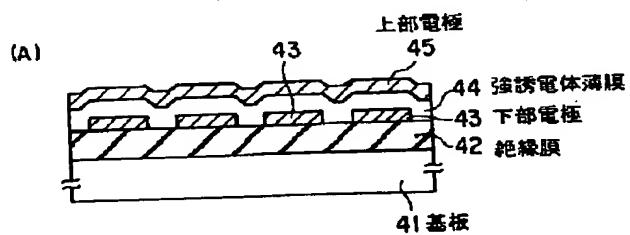
【図 3】



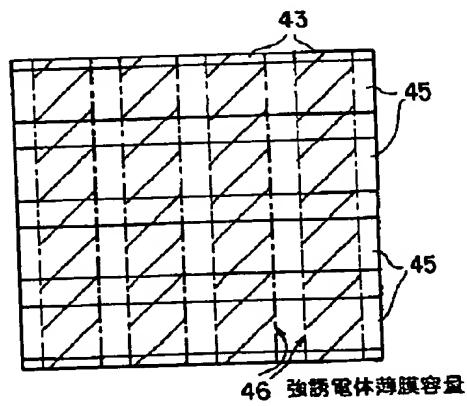
(B)



【図 4】

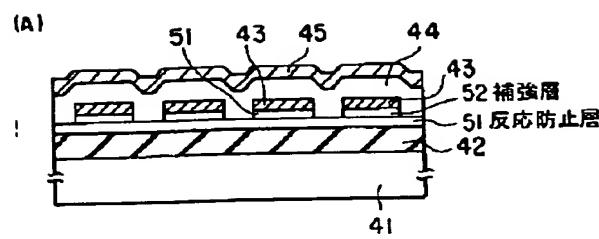


(B)

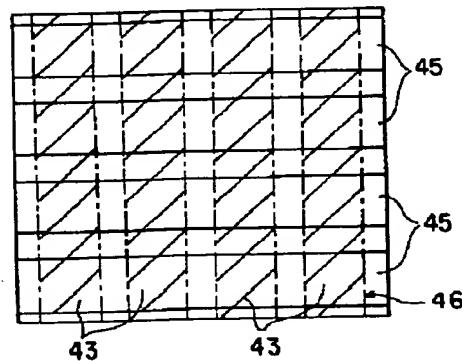


46 強誘電体薄膜容量

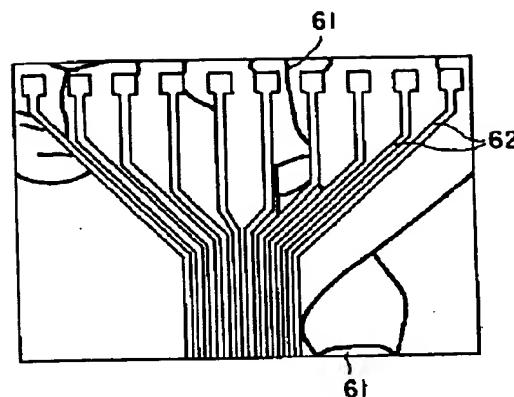
【図 5】



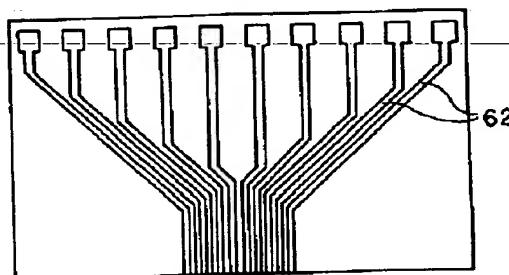
(B)



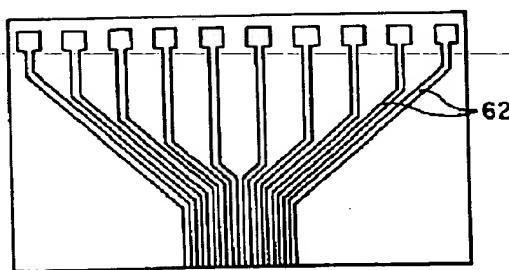
【図 6】



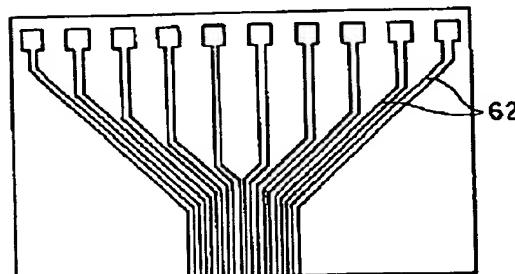
【図 7】



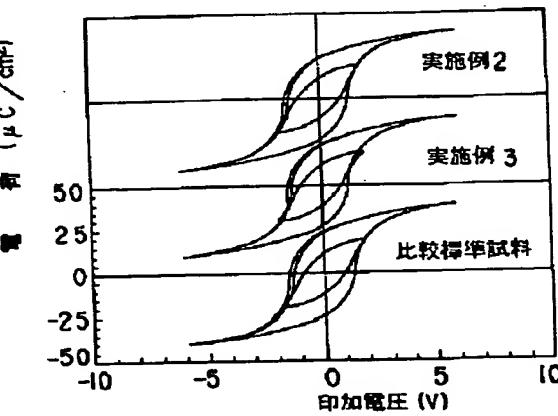
【図 8】



【図 9】



【図 10】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
27/108			29/78	371
21/8242				
21/8247				
29/788				
29/792				

## (72)発明者 渡辺 均

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 才

リンパス光学工業株式会社内